



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | | |
|--|---|---|---|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 59/02, 59/22, 59/24, 59/26, 59/32, 59/38, A61K 6/087, C09J 163/00</p> | A1 | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22521</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)</p> | | |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06504</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1997 (21.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 48 283.6 21. November 1996 (21.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-82229 Seefeld (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 7, D-82211 Herrsching (DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, D-82237 Wörthsee (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Mühlfelderstrasse 47, D-82211 Herrsching (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Seestrasse 4a, D-82229 Hechendorf (DE).</p> <p>(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table> | | | <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06504</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1997 (21.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 48 283.6 21. November 1996 (21.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-82229 Seefeld (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 7, D-82211 Herrsching (DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, D-82237 Wörthsee (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Mühlfelderstrasse 47, D-82211 Herrsching (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Seestrasse 4a, D-82229 Hechendorf (DE).</p> <p>(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06504</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. November 1997 (21.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 48 283.6 21. November 1996 (21.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THERA PATENT GMBH & CO. KG GESELLSCHAFT FÜR INDUSTRIELLE SCHUTZRECHTE [DE/DE]; Am Griesberg 2, D-82229 Seefeld (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 7, D-82211 Herrsching (DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am Teilsrain 3, D-82237 Wörthsee (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Mühlfelderstrasse 47, D-82211 Herrsching (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Seestrasse 4a, D-82229 Hechendorf (DE).</p> <p>(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> | | | |
| <p>(54) Title: POLYMERIZABLE SUBSTANCES BASED ON EPOXIDES</p> <p>(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE MASSEN AUF DER BASIS VON EPOXIDEN</p> | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>TYPE A TYP A</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>TYPE B TYP B</p> </div> </div> | | | | |
| <p>(57) Abstract</p> <p>Disclosed are polymerizable substances containing a) 3 to 80 wt.% of an epoxide or a mixture of epoxides corresponding to general formula given for types A and B; b) 0 to 80 wt.% of an epoxide or a mixture of epoxides which are different from a); c) 3 to 85 wt.% of a filler material; d) 0,01 to 25 wt.% of initiators, inhibitors and/or accelerators; e) 0 to 25 wt.% of auxiliary agents, the individual percentages of which are in relation to the total weight. The new polymerizable agents are particularly suited as dental material.</p> | | | | |
| <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft polymerisierbare Massen, enthaltend (a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel: Typ (A) Typ (B), (b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind, (c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe, (d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger, (e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind. Die neuen polymerisierbaren Massen eignen sich insbesondere als Dentalmassen.</p> | | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|-----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | -LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EP | Estland | | | | | | |

Polymerisierbare Massen auf der Basis von Epoxiden

Die Erfindung betrifft polymerisierbare Massen auf der Basis
5 von Epoxiden, neue cycloaliphatische Epoxide und ihre Verwendung.

In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend
Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Auf-
10 merksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-
phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyl)-methacrylsäureester]-
propyliden (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses
Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat dienen auch
heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische
15 Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zwei-
fach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt
[W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-
28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520]. Ein großer
20 Nachteil der bekannten polymerisierbaren Dentalmassen ist
der Polymerisationsschrumpf, der beispielsweise bei der An-
wendung als Füllungsmaterial durch die Bildung von Randspal-
ten Sekundärkaries verursachen kann. Weiterhin führt bei
Dentalmassen auf Acrylatbasis die Polymerisationsinhibierung
25 durch Sauerstoff zur Ausbildung einer sogenannten Schmier-
schicht, die beispielsweise bei Füllungen unerwünscht, sogar
schädlich ist. Schließlich weisen polymerisierbare Dental-
massen auf Acrylatbasis eine geringe Haftung an der Zahn-
substanz auf.

30 Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cyclo-
aliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395,
US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und
daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit
35 den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu
keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

Die Herstellung bifunktioneller cycloaliphatischer Epoxide wird bereits in Patenten der 50er Jahre beschrieben (US-A-2 750 395, US-A-900 506, US-A-907 149, US-A-2 745 847, US-A-2 853 499, US-A-3 187 018, US-A-2 863 881, US-A-2 853 498). Siliciumhaltige cycloaliphatische Epoxide wurden von Crivello et al. in verschiedenen Publikationen beschrieben (EP-A-0 449 027; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 28 (1990) 479, ibid. 31 (1993) 2563; ibid. 31 (1993) 2729; ibid. 31 (1993) 3109; ibid. 31 (1993) 3121; ibid. 33 (1995) 2463). Es handelt sich bei den bekannten cycloaliphatischen Epoxiden im wesentlichen um niedermolekulare Monomere, die zwar einen etwas verminderten Polymerisationsschrumpf besitzen [J. Adhes. Sci. Technol. 9(10) 1995, 1343; DE-A-4 340 949], die aber aufgrund ihrer hohen Funktionsdichte den Anforderungen (Verarbeitung, physikalische Eigenschaften) für dentale Anwendungen nicht genügen.

Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt: Das Patent US-A-5 556 896 beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Die Fa. Ciba beschrieb 1958 im Patent AT-A-204 687 Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet wurden. Problematisch bei diesen Zubereitungen war die lange Aushärtzeit, bzw. die geringe mechanische Festigkeit und Langzeitstabilität. Die Fa. Minnesota Mining and Manufacturing Company und Wictorin et al. beschreiben in Patenten (WO 96/13538 und WO 95/30402) kationisch härtbare Epoxymischungen, vorzugsweise mit 3,4-Epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat bzw. Bis(3,4-epoxycyclohexyladi-
pat). Dieser Typ Epoxid ist in hohem Maße cytotoxisch und in-vitro Tests ergaben für diese Monomere mutagene Eigenschaften, die in der dentalen Anwendung unerwünscht sind.

35

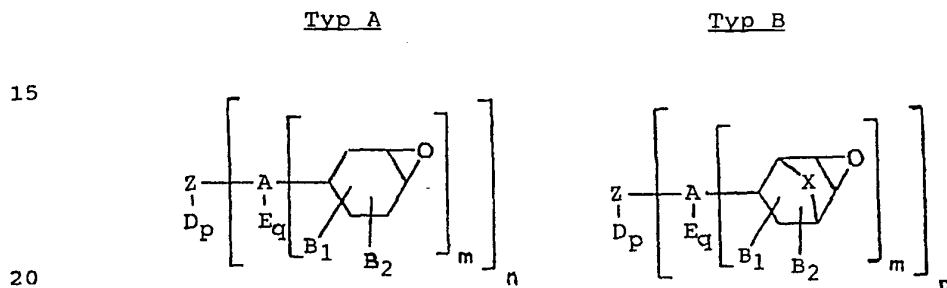
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, polymerisierbare Massen bereitzustellen, die im Vergleich zu den bekannten

Massen neben hoher Reaktivität und den notwendigen mechanischen Eigenschaften einen geringen Volumenschrumpf aufweisen und keine mutagenen und nur geringe cyctotoxische Eigenschaften besitzen.

5

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch polymerisierbare Massen, enthaltend

- (a) 3 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 75 Gew.-% und insbesondere 5 bis 70 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden der allgemeinen Formel:



in welcher für Typ A bedeuten:

25

bei $n = 2$

- Z einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, oder einen aliphatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, NR oder SiR₂ ersetzt sein können, wobei mindestens ein C-Atom durch SiR₂ ersetzt sein muß, und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere

C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

bei $n > 2$

- 5 Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und wobei R
- 10 ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

und in welcher für Typ B bedeuten:

- 15 Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können und
- 20 wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

und in welcher für Typ A und Typ B bedeuten:

- 25 A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein
- 30 aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,
- B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom oder
- 35 einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1

bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

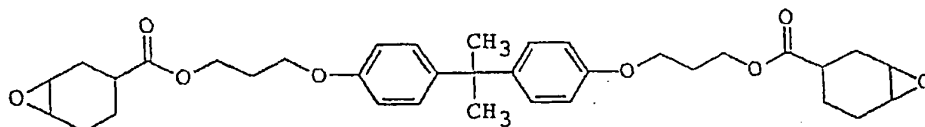
- 5 n 2-7, vorzugsweise 2-5, insbesondere 2-4,
 m 1-10, vorzugsweise 1-7, insbesondere 1-5,
 p 1-5, vorzugsweise 1-4, insbesondere 1 oder 2,
 q 1-5, vorzugsweise 1-4, insbesondere 1 oder 2 und
 X CH₂, S oder O
- 10 (b) 0 bis 80, vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,
- (c) 3 bis 85, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% Füllstoffe
- (d) 0,01 bis 25, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer und/oder Beschleuniger,
- 15 (e) 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% Hilfsstoffe, wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Masse bezogen sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Massen enthalten als Komponente

- 20 (a) eines oder mehrere der nachstehend aufgeführten Epoxide:

- i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden

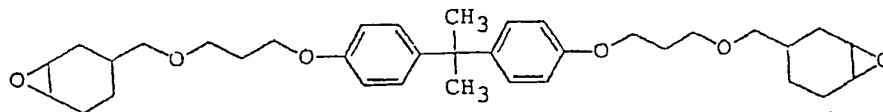
25



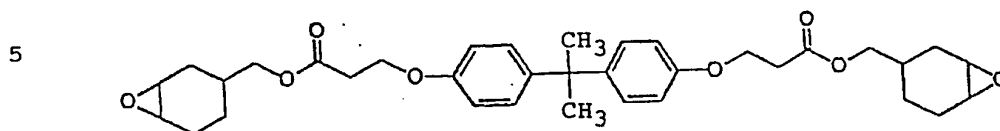
30

- ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

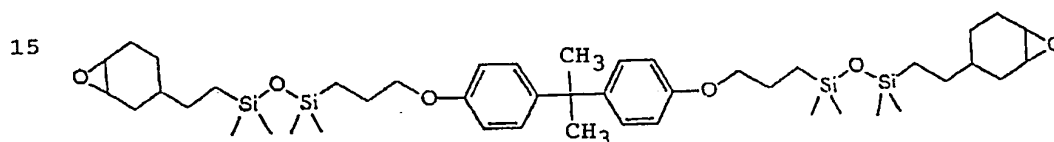
35



- iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden

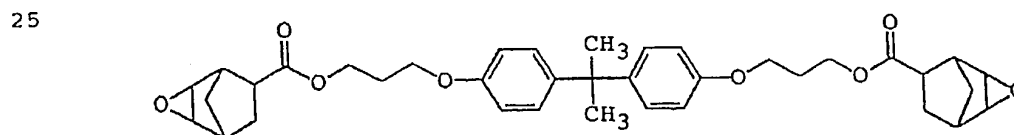


- iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden



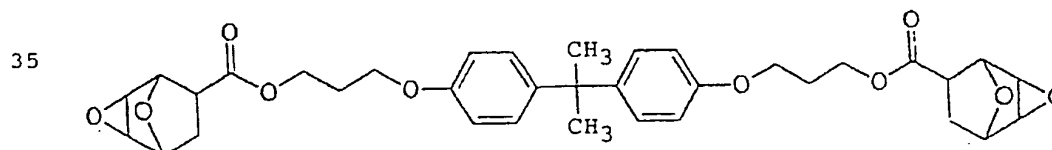
20

- v) 2,2-Bis(4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)propyliden

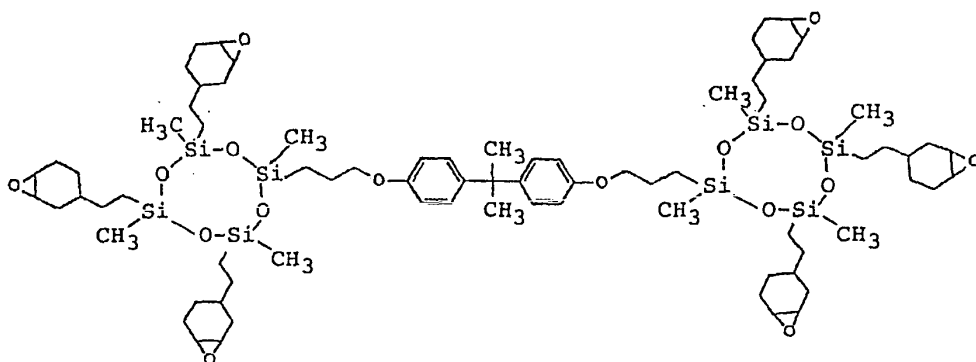


30

- vi) 2,2-Bis(4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)propyliden

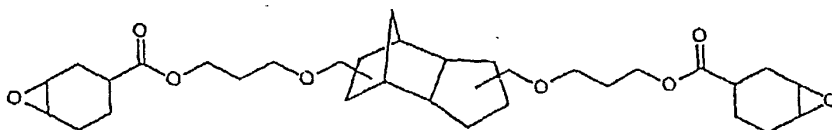


- vii) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-(3,5,7-tris-(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxanyl)}propyliden



- viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

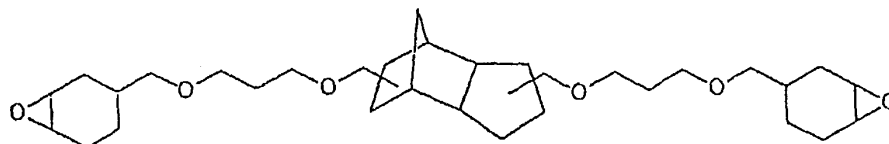
15



20

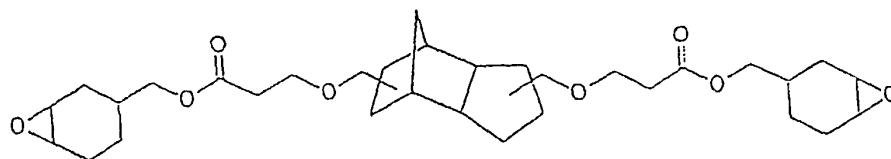
- ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

25



- x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

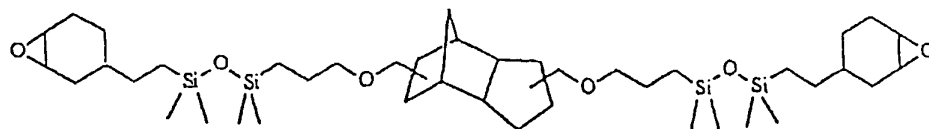
30



35

- xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

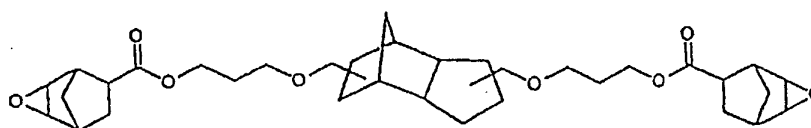
8



5

- xii) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan

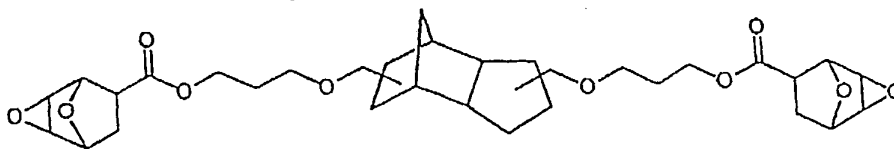
10



15

- xiii) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan

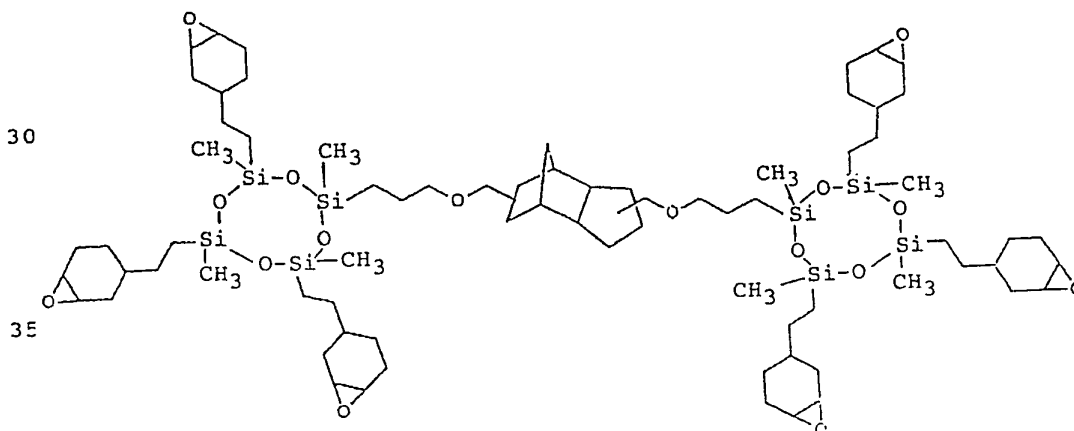
20



25

- xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-
ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethyl-
cyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

30

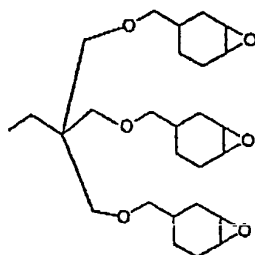


35

9

- xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

5

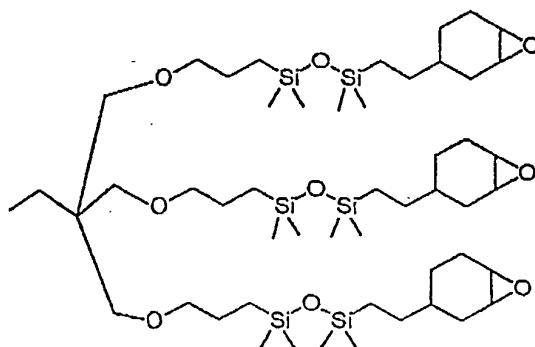


10

- xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxy cyclohexyl]propan

15

20

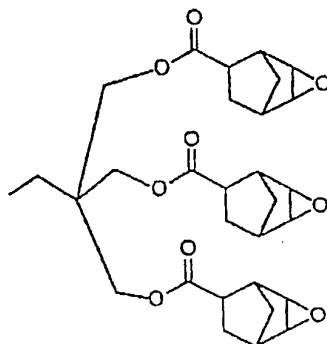


25

- xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

30

35

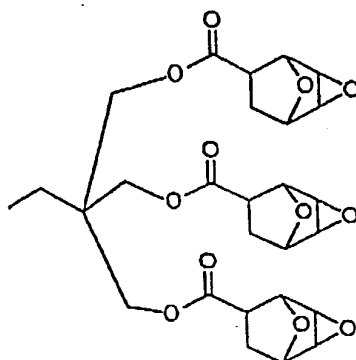


10

xviii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-octyl-6-carboxy}propan

5

10

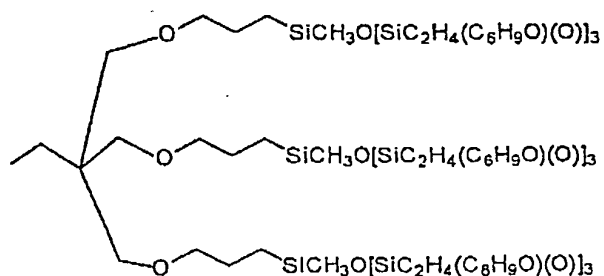


15

xix) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl}propan

20

25

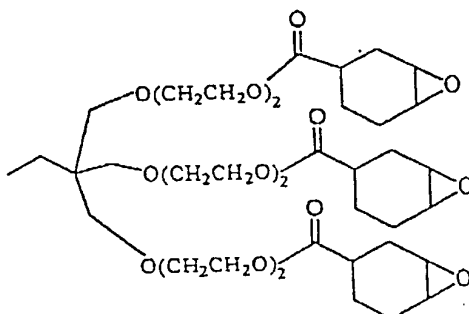


xx)

1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester}propan

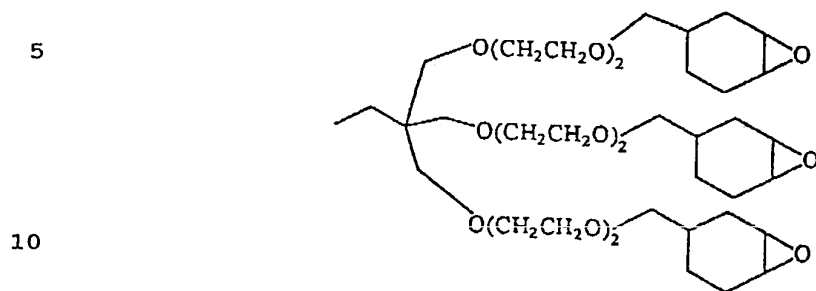
30

35

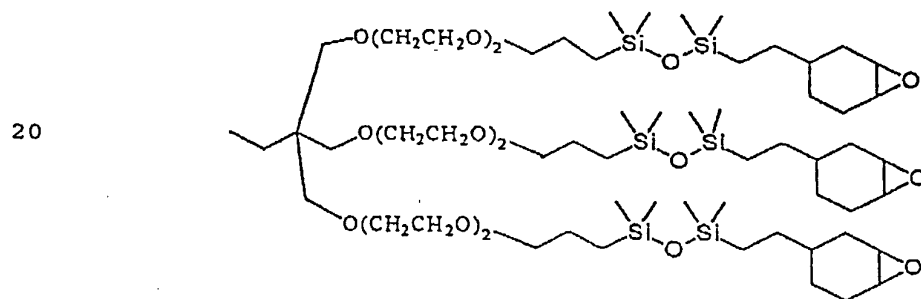


11

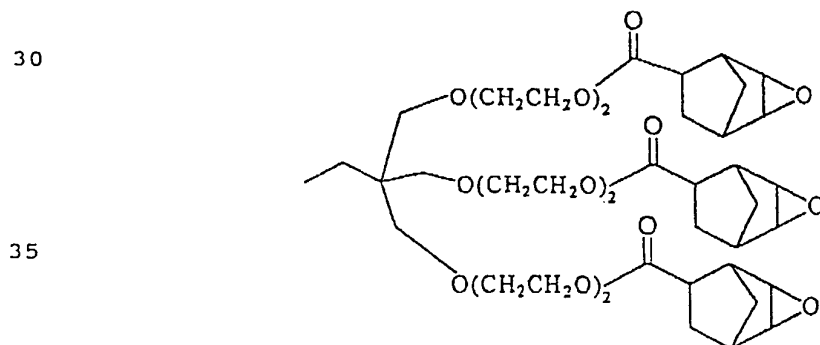
- xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



- xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propan-diyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

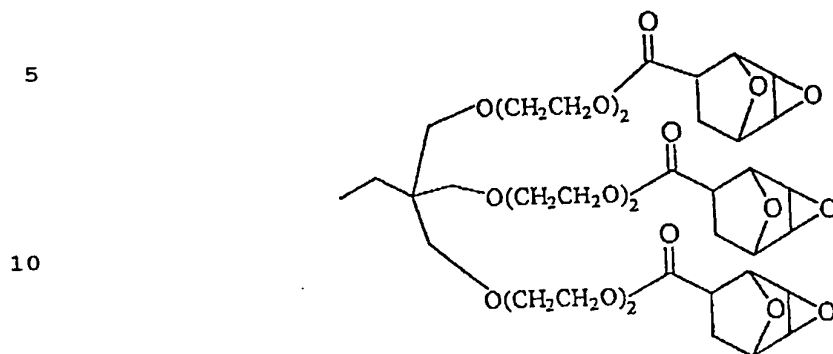


- xxiii) 1,1,1-Tris(methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3-oxatri-cyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

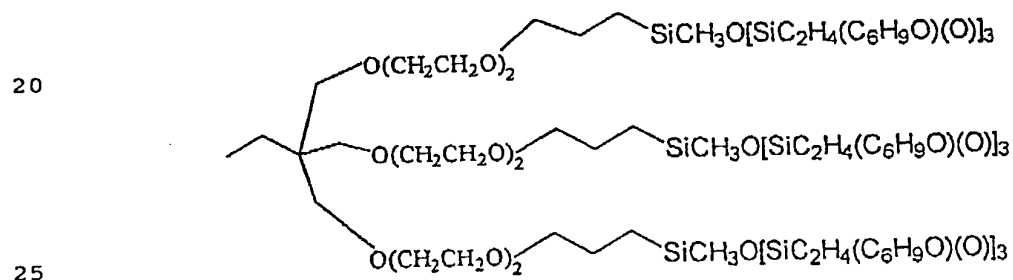


12

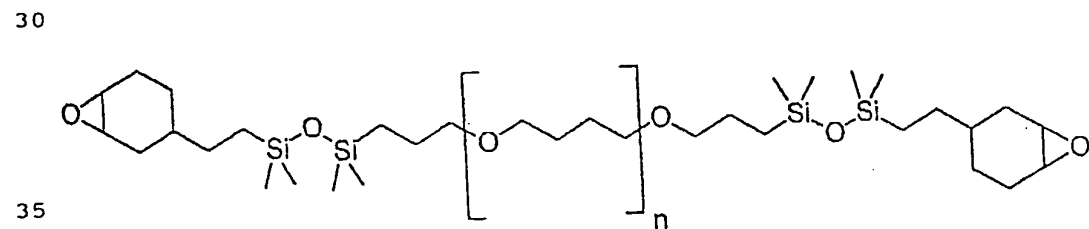
xxiv) 1,1,1-Tris(methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)propan



xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



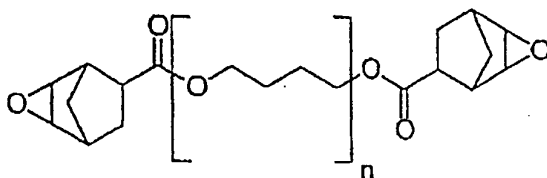
xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]polytetrahydrofuran



13

xxvii) α, ω -Bis{3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}-
polytetrahydrofuran

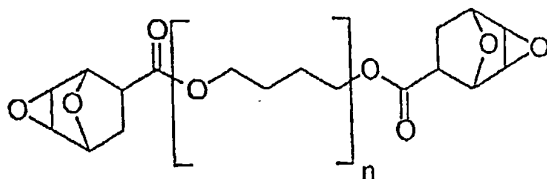
5



10

xxviii) α, ω -Bis{3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-
carboxy}polytetrahydrofuran

15



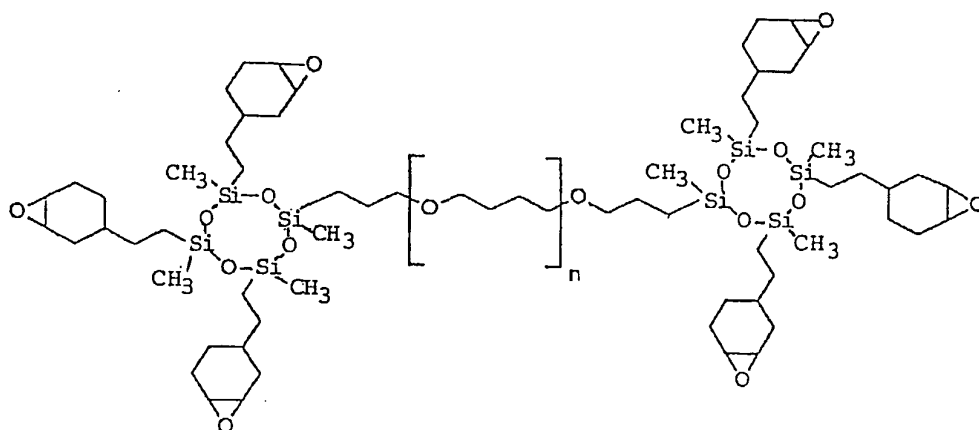
20

xxix) α, ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-
epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxa-
nyl)polytetrahydrofuran

25

30

35



Die Erfindung bezieht sich auch auf die vorgenannten, einzeln aufgeführten neuen cycloaliphatischen Epoxide per se.

5 Die Epoxide können auf einfache Weise hergestellt werden. Zur Herstellung der Epoxide vom Typ A ohne Siloxanyl-Einheiten werden die durch klassische Veretherung bzw. Veresterung von Di-, Tri- oder Polyolen mit Cyclohexencarbonsäure bzw. Cyclohexenylmethanol erhaltenen cycloaliphatischen Alkene mit Perbenzoesäure im geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Diethylether, epoxidiert. Nach beendeter Reaktion wird mehrmals mit Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

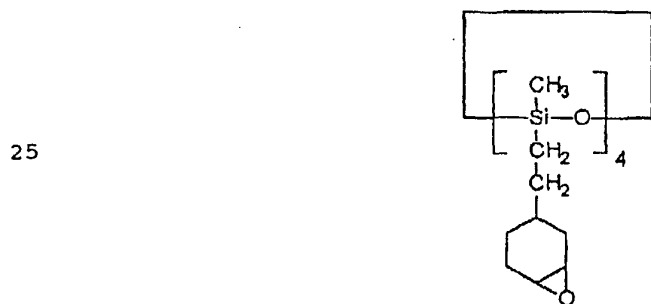
15 Die Herstellung der Epoxide vom Typ A mit Siloxanyl-Einheiten gelingt durch zweistufige, klassische Hydrosilylierungen: Zu einem Überschuß eines Siloxans mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen und katalytischen Mengen H_2PtCl_6 , gelöst in geeignetem Lösungsmittel (z.B. Hexan), werden Verbindungen mit zwei, drei oder mehreren terminalen Alken-Funktionen zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. In einer
25 zweiten Hydrosilylierung wird die erhaltene di-, tri- oder polysiloxanhaltige Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, z.B. in Toluol oder Alkanen, und mit H_2PtCl_6 und Vinylcyclohexenepoxid erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit und einmal mit Wasser gewaschen.
30 Das Produkt erhält man, indem man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert.

Zur Herstellung der Epoxide vom Typ B mit terminalen 3-Oxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octanyl-Einheiten werden Di-, Tri- oder
35 Poly(meth)acrylate mit substituierten (oder unsubstituierten) monomerem Cyclopentadien, Thiophenen oder Furanen unter Lewis-Säure-Katalyse (beispielsweise ZnCl_2 oder AlCl_3) unter

15

Normaldruck oder im Autoklaven zu den entsprechenden Diels-Alder-Produkten umgesetzt. Die Epoxidierung der endocyclischen Doppelbindung gelingt mit Perbenzoesäure im geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise in Diethylether. Nach beendeter
 5 Reaktion wird mehrmals mit Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen können neben
 10 den erfindungsgemäßen Epoxiden als Komponente (b) andere, niederviskose Epoxide enthalten. Niederviskose Epoxide gemäß (b) können beispielsweise sein: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (US-A-2 716 123), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (US-
 15 A-2 716 123) oder verwandte Epoxide, Vinylcyclohexendiepoxyd (US-A-2 948 688), Dicyclopentadiendioxid (US-A-2 985 667), Bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl)adipat (US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan
 20 der folgenden Formel:



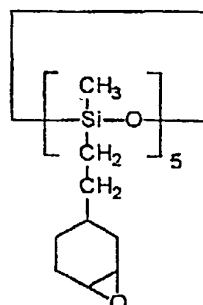
30

1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-
 1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan (US-A-5 085 124)
 der folgenden Formel:

35

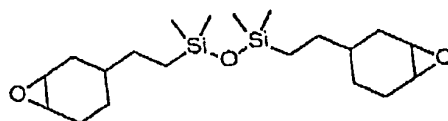
16

5



10 und niedermolekulare Siloxane, die mit cycloaliphatischen Epoxiden funktionalisiert sind, beispielsweise 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan (EP-A-0 449 027, EP-A-0 574 265) der folgenden Formel:

15



20 Die niederviskosen Epoxide gemäß Komponente (b) sind in einer Konzentration von 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-%, vorhanden, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse.

25 Anorganische Füllstoffe gemäß Komponente (c) können übliche dentale Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene gegebenenfalls röntgenopake, gegebenenfalls reaktive Gläser, schwer lösliche Fluoride, wie CaF_2 , YF_3 (EP-B-0 238 025), Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure oder deren Granulate sein. Ebenso können ein oder mehrere wasserlösliche anorga-

30 nische komplexe Fluoride der allgemeinen Formel A_nMF_m , worin A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der III, IV oder V Haupt- oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeuten (DE-A-4 445 266), als fluoridabgebende Bestandteile enthalten

35 sein. Sie sind in einer Konzentration von 3 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, in den Dentalmassen.

- enthalten. Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die Füllstoffe sowie gegebenenfalls die röntgenopaken Zusatzstoffe, wie YF_3 , zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxyglycidylsilan. Die maximale Korngröße der an-
- 5 organischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise $20\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $12\text{ }\mu\text{m}$. Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße $< 7\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt.
- 10 Initiatoren gemäß Komponente (d) der erfindungsgemäßen Massen können sein: Lewis- oder Brønsted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, welche die Polymerisation initiieren, beispielsweise BF_3 oder dessen etherische Addukte ($\text{BF}_3\cdot\text{THF}$, $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, etc.), AlCl_3 , FeCl_3 , HPF_6 ,
- 15 HAsF_6 , HSbF_6 , HBF_4 oder Substanzen, die nach Bestrahlen durch UV oder sichtbares Licht oder durch Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie z.B. (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat,
- 20 (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfoniumsalze. Als Beschleuniger können Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden
- 25 Hydroperoxide verwendet, als besonders bevorzugter Beschleuniger kommt Cumolhydroperoxid in etwa 70 bis 90 %iger Lösung in Cumol zum Einsatz. Das Verhältnis von Photoinitiator zu Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1:0,001 bis 1:10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1:0,1 bis 1:6 und besonders bevorzugt von 1:0,5 bis
- 30 1:4 verwendet. Die Verwendung von Komplexbildnern, wie beispielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin, Ethylendiamintetraessigsäure und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist ebenfalls möglich. Als Verzögerer können Basen, typischerweise tertiäre Amine, zugesetzt werden. Die Komponente (d) liegt in der erfindungsgemäßen Masse in einer Menge von 0,01
- 35

bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, vor.

5 Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

10 Die erfindungsgemäßen epoxidhaltigen, polymerisierbaren Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

15 Einen besonderen Vorteil bieten die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen bei dentalen Anwendungen. Der Volumenschwund der erfindungsgemäßen Massen liegt weit unterhalb des Schrumpfes der bekannten Massen, die auf Methacrylatmonomeren basieren. Dadurch kann beispielsweise die Randspaltproblematik bei Füllungsmaterialien weitgehend vermieden werden. Ebenso ist die Dimensionsstabilität und die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Epoxide und der daraus hergestellten polymerisierbaren Massen bei Präzisions-Modellmaterialien von großem Vorteil.

25 Gegenüber Dentalmassen auf Acrylatbasis, die im Vergleich zu epoxidbasierenden Massen eine sehr kurze Abbindungszeit und daher eine schlagartige Aushärtung aufweisen, zeigen die erfindungsgemäßen Massen eine über einen Zeitraum von beispielsweise 10 bis 240 Sekunden gleichmäßig ablaufende Erhärtung. Spannungen innerhalb der entstandenen Polymeren werden somit vermieden. Die erfindungsgemäßen Massen weisen daher auch eine optimale Verarbeitungszeit auf, bevor sie ihre endgültige Härte erreichen.

35 Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen zeigen neben hohen Druck- und Biegefestigkeiten überraschend hohe Schlag-

zähigkeiten, was für dentale Anwendungen herausragende Bedeutung besitzt.

Die erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien zeigen
5 außerdem eine überraschend gute Haftung an der Zahnschubstanz.
Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Epoxide nicht mutagen
und hinsichtlich ihrer Cytotoxizität unbedenklich.

Beispiele zur Synthese der erfindungsgemäßen Monomere

10

1. Herstellung von 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-
3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden:

100 g 2,2-Bis(4-oxypropylhydroxyphenyl)propan werden mit
15 85 g 4-Cyclohexencarbonsäure 6 Stunden in Toluol am Rückfluß
gehalten. Das Lösungsmittel und die überschüssige 4-Cyclo-
hexencarbonsäure werden abdestilliert. Zurück bleiben 161 g
2,2-Bis(4-oxypropylphenyl-3-cyclohexenylcarboxylat)propan,
welche zu 83 g Perbenzoesäure in 500 ml Diethylether gegeben
20 werden. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit
10 %iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat ge-
trocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum ab-
destilliert.

25 2. Herstellung von Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl-tetramethyl-
disiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

174 g Tetramethyldisiloxan werden in 800 ml Hexan vorgelegt
und mit 120 mg H₂PtCl₆ versetzt. Dazu werden 80 g Tri-
30 cyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diallylether gegeben und 3 Stunden
auf 85°C (Sdp) erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem
Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magne-
siumsulfat getrocknet. Hexan und flüchtige Bestandteile wer-
den im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Bis(tetramethyl-
35 disiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan wird in
200 ml Hexan gelöst mit 120 mg H₂PtCl₆ und 71 g Vinyl-3,4-
cyclohexenepoxid versetzt und 3 Stunden auf 85°C erhitzt.

bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, vor.

5 Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (e) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

10 Die erfindungsgemäßen epoxidhaltigen, polymerisierbaren Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

15 Einen besonderen Vorteil bieten die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen bei dentalen Anwendungen. Der Volumenschrumpf der erfindungsgemäßen Massen liegt weit unterhalb des Schrumpfes der bekannten Massen, die auf Methacrylatmonomeren basieren. Dadurch kann beispielsweise die Randspaltproblematik bei Füllungsmaterialien weitgehend vermieden werden. Ebenso ist die Dimensionsstabilität und die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Epoxide und der daraus hergestellten polymerisierbaren Massen bei Präzisions-
20 Modellmaterialien von großem Vorteil.

25 Gegenüber Dentalmassen auf Acrylatbasis, die im Vergleich zu epoxidbasierenden Massen eine sehr kurze Abbindungszeit und daher eine schlagartige Aushärtung aufweisen, zeigen die erfindungsgemäßen Massen eine über einen Zeitraum von beispielsweise 10 bis 240 Sekunden gleichmäßig ablaufende Er-
30 härtung. Spannungen innerhalb der entstandenen Polymeren werden somit vermieden. Die erfindungsgemäßen Massen weisen daher auch eine optimale Verarbeitungszeit auf, bevor sie ihre endgültige Härte erreichen.

35 Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Massen zeigen neben hohen Druck- und Biegefestigkeiten überraschend hohe Schlag-

zähigkeiten, was für dentale Anwendungen herausragende Bedeutung besitzt.

Die erfindungsgemäßen dentalen Füllungsmaterialien zeigen
5 außerdem eine überraschend gute Haftung an der Zahnschubstanz.
Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Epoxide nicht mutagen
und hinsichtlich ihrer Cytotoxizität unbedenklich.

Beispiele zur Synthese der erfindungsgemäßen Monomere

10

1. Herstellung von 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-
3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden:

15

100 g 2,2-Bis(4-oxypropylhydroxyphenyl)propan werden mit
85 g 4-Cyclohexencarbonsäure 6 Stunden in Toluol am Rückfluß
gehalten. Das Lösungsmittel und die überschüssige 4-Cyclo-
hexencarbonsäure werden abdestilliert. Zurück bleiben 161 g
2,2-Bis(4-oxypropylphenyl-3-cyclohexenylcarboxylat)propan,
welche zu 83 g Perbenzoesäure in 500 ml Diethylether gegeben
20 werden. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit
10 %iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat ge-
trocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum ab-
destilliert.

25

2. Herstellung von Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl-tetramethyl-
disiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

30

174 g Tetramethyldisiloxan werden in 800 ml Hexan vorgelegt
und mit 120 mg H₂PtCl₆ versetzt. Dazu werden 80 g Tri-
cyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-diallylether gegeben und 3 Stunden
auf 85°C (Sdp) erhitzt. Das Gemisch wird von ausgefallenem
Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magne-
siumsulfat getrocknet. Hexan und flüchtige Bestandteile wer-
den im Vakuum abdestilliert. Das erhaltene Bis(tetramethyl-
disiloxanylpropoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan wird in
35 200 ml Hexan gelöst mit 120 mg H₂PtCl₆ und 71 g Vinyl-3,4-
cyclohexenepoxid versetzt und 3 Stunden auf 85°C erhitzt.

Das Gemisch wird von ausgefallenem Platin befreit, einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man erhält nach Einengen der Reaktionsmischung im Vakuum 202 g Bis(3,4-epoxycyclohexylethyl)-tetramethyldisiloxanyl-propoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan.

3. Herstellung von α,ω -Bis(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclo-tetrasiloxanyl)-polytetrahydrofuran

126 g α,ω -Polytetrahydrofuran-600-diallylether werden zu 151 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan und 110 mg H₂PtCl₆ in 700 ml Hexan gegeben. Nach 3 Stunden bei 85°C wird ausgefallenes Platin abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt α,ω -Bis-[3,5,7-tris(3,4-epoxycyclohexylethyl)-3-propyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]-polytetrahydrofuran, welches mit 179 g Vinylcyclohexenepoxid und 130 mg H₂PtCl₆ in 800 ml Toluol 3 Stunden auf 120°C erhitzt wird. Ausgefallenes Platin wird abgetrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Zurück bleiben 339 g α,ω -Bis-[3,5,7-tris(3,4-epoxycyclohexylethyl)-3-propyl-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxanyl]-polytetrahydrofuran.

4. Herstellung von α,ω -Bis(6-methyl-dioxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy)polyethylenglykol

85 g α,ω -Polyethylenglykol-600-dimethacrylat werden mit 19 g Furan in 300 ml Toluol im Autoklaven bei 10 bar 4 Stunden auf 120°C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert. Zurück bleibt α,ω -Bis(3-methyl-7-oxabicyclo[2.2.1]heptyl-3-carboxy)polyethylenglykol, das zu einer Lösung von 31 g Perbenzoesäure in 300 ml Diethylether zugetropft wird. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wird mehrmals mit 10 %iger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

5. Herstellung von 1,1,1-Tris(methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)propan

168 g 1,1,1-Tris(methandiyl-hydroxy-bis(ethandiyl-oxy))propan
5 werden in 600 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Es werden portionsweise 178 g Kalium-tert.-butanolat zugegeben und eine Stunde bei 30°C gerührt. Anschließend werden 277 g 3-Cyclohexenylbrommethan, gelöst in 300 ml Tetrahydrofuran, zuge-
tropft. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden auf 75°C er-
hitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das Gemisch mit
10 Methyl-tert.-butylether aufgeschlämmt und der Niederschlag abfiltriert. Nach wässriger Extraktion verbleiben 249 g
1,1,1-Tris(methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3-cyclohexenyl)propan, die in 500 ml Diethylether gelöst wer-
15 den. Diese Lösung wird zu 61 g Perbenzoesäure in 400 ml Diethylether gegeben und nach 8-stündiger Reaktionszeit mehrmals mit 10 %iger Natronlauge gewaschen. Das Gemisch wird über Magnesiumsulfat getrocknet und die flüchtigen
Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert.

Beispiele für polymerisierbare Massen

1. Allgemeine Herstellung polymerisierbarer Massen

1.1 Einkomponentige, licht- oder UV-härtende Systeme

Die Herstellung der erfindungsgemäß polymerisierbaren,
einkomponentigen Massen ist ein zweistufiges Verfah-
30 ren, bei dem in der ersten Stufe eine homogene Vormischung aller Bestandteile mit Ausnahme des Photoinitiators erfolgt. In einer zweiten Stufe wird der Photoinitiator unter Ausschluß von Licht homogen in die
Paste eingeknetet. Nach vollständiger Einmischung der
35 so erhaltenen verarbeitungsfähigen erfindungsgemäßen Epoxidharze erfolgt die Abfüllung in lichtundurchlässige Behälter.

1.2 Zweikomponentige Systeme

Die Herstellung der erfindungsgemäß polymerisierbaren zweikomponentigen Massen erfolgt, indem zunächst eine
5 homogen gemischte Komponente A hergestellt wird, bestehend aus den Epoxid-Monomeren, einem Füllstoffanteil, den Verzögerern, Beschleunigern und den Hilfsstoffen. Weiterhin wird eine homogen gemischte Komponente B hergestellt, bestehend aus dem Initiator,
10 Verdünnungsmittel und einem weiteren Füllstoffanteil. Die Komponenten A und B werden beispielsweise in ein Doppelkartuschensystem eingefüllt. Durch einen statischen Mischer am Kartuschensystem ist die zweikomponentige Masse direkt verarbeitbar.

15

2. Anwendungsbeispiele

Beispiel 1

20

Komponente A: Aus 17,6 Gew.-Teilen α,ω -Bis-(3-propan-diyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-ditetrahydrofuran, 17,6 Gew.-Teilen 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-
25 epoxycyclohexancarboxylat und 64,7 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes wird eine Paste geknetet. Eine zweite Komponente B besteht aus 32,8 Gew.-Teilen Polyethylenglykol, 4,7 Gew.-Teilen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und 62,5 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten
30 Quarzes. Die Pasten A und B werden in einem Verhältnis 2:1 über einen statischen Mischer gemischt. Die Masse härtet innerhalb von zwei Minuten aus.

Beispiel 2

35

Aus 18 Gew.-Teilen Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester)-tricyclo-

[5.2.1.0^{2,6}]decan, 10 Gew.-Teilen 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan, 68,9 Gew.-Teilen eines silanisierten, pigmentierten Quarzes, 1,2 Gew.-Teilen (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)-eisenhexafluorophosphat und 1,8 Gew.-Teilen Cumolhydroperoxid wird eine Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

10

Beispiel 3

16,7 Gew.-Teile 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propan-diyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan, 4,5 Gew.-Teile 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 5,2 Gew.-Teile 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy-cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 70,5 Gew.-Teile eines silanisierten pigmentierten Quarzes, 1,2 Gew.-Teile (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)-eisen-hexafluorophosphat und 1,9 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid werden zu einer Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG, Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

25

Beispiel 4

30 18 Gew.-Teile 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden, 13 Gew.-Teile 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 65,4 Gew.-Teile eines silanisierten pigmentierten Quarz, 1,5 Gew.-Teile (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat und 2,1 Gew.-Teile Cumolhydroperoxid werden zu einer Paste geknetet, die durch Bestrahlen mit einer Lampe (Lichtge-

35

rät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG,
Deutschland) in ca. 40 Sekunden ausgehärtet wird.

Beispiel 5

5

Vergleichspaste, käufliche Dentalmasse

10

| | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Beispiel 3 | Beispiel 4 | Beispiel 5 (Vergleich) |
|-------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------------------|
| Druckfestigkeit [MPa] | 388 | 331 | 361 | 355 | 385 |
| Biegefestigkeit [MPa] (ISO 4049) | 151 | 131 | 121 | 141 | 118 |
| Volumenschrumpf [%] | 1,3 | 0,8 | 0,7 | 1,0 | 2,2 |

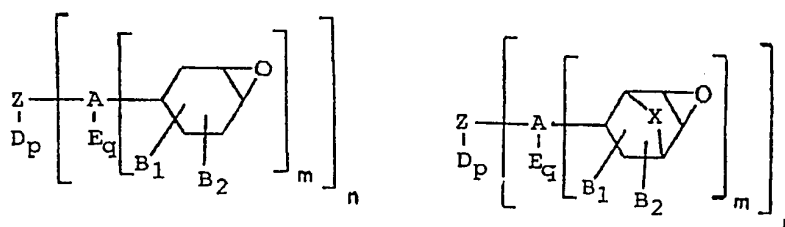
Patentansprüche

- 5 1. Polymerisierbare Masse, enthaltend
 (a) 3 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches
 von Epoxiden der allgemeinen Formel:

10

Typ ATyp B

15



20

in welcher für Typ A bedeuten:

bei n = 2

25

30

35

Z einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, oder einen aliphatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, NR oder SiR₂ ersetzt sein können, wobei mindestens ein C-Atom durch SiR₂ ersetzt sein muß, und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

bei $n > 2$

5 Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise
0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination
dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome
durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR er-
setzt sein können und wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei
ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
10 und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

und in welcher für Typ B bedeuten:

15 Z einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise
0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination
dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome
durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR er-
setzt sein können und wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei
20 ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

und in welcher für Typ A und Typ B bedeuten:

25 A einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder
aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen oder
eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder
mehrere C-Atome durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂
und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein
aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist,
30 bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

35 B₁, B₂, D, E unabhängig voneinander ein H-Atom
oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9
C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome
durch O, C=O, -O(C=O)-, SiR₂ und/oder NR
ersetzt sein können, wobei R ein aliphati-
scher Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem

ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O
und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können,

n 2-7,

m 1-10,

5

p 1-5,

q 1-5 und

X CH₂, S oder O,

(b) 0 bis 80 Gew.-% eines Epoxids oder eines Gemisches
von Epoxiden, die von (a) verschieden sind,

10

(c) 3 bis 85 Gew.-% Füllstoffe

(d) 0,01 bis 25 Gew.-% Initiatoren, Verzögerer
und/oder Beschleuniger,

(e) 0 bis 25 Gew.-% Hilfsstoffe,

wobei die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht
der Masse bezogen sind.

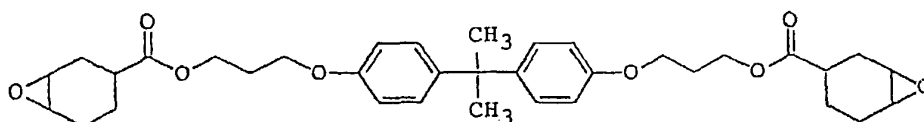
15

2. Polymerisierbare Masse nach Patentanspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) eines oder
mehrere der folgenden Epoxide enthält:

20

i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-
epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden

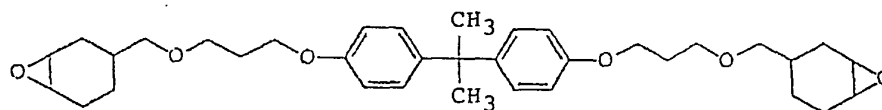
25



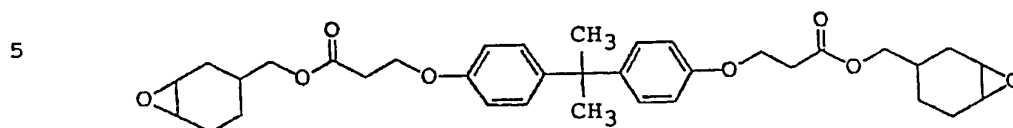
30

ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-
methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

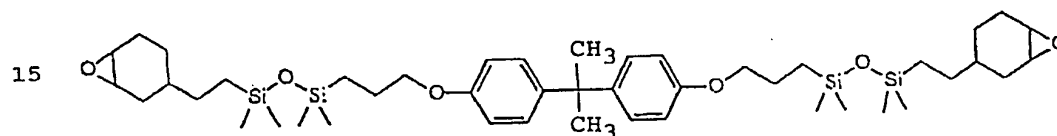
35



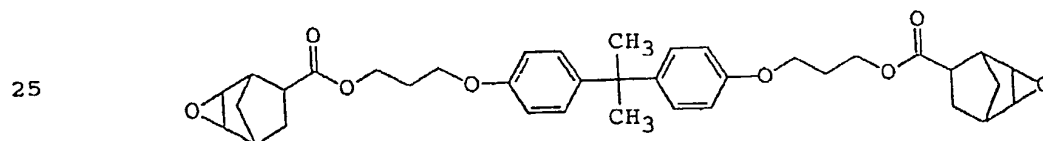
- iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propylden



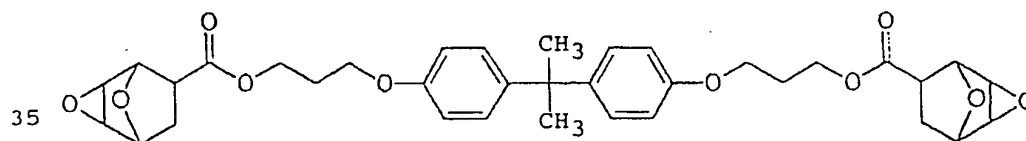
- iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propylden



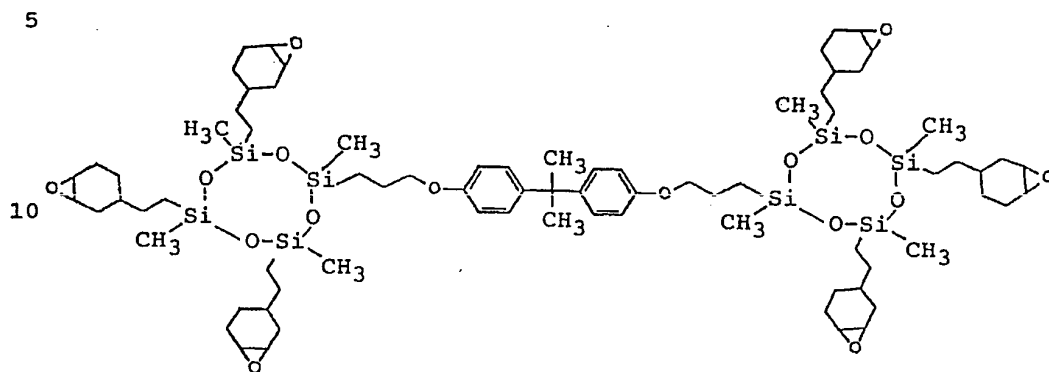
- v) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propylden



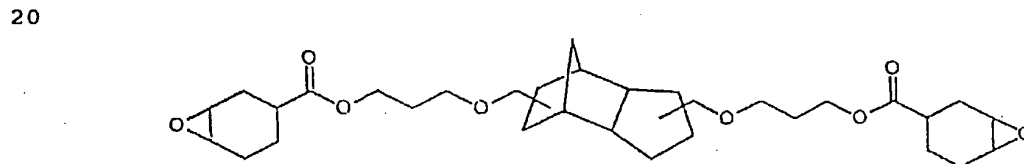
- vi) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}-propylden



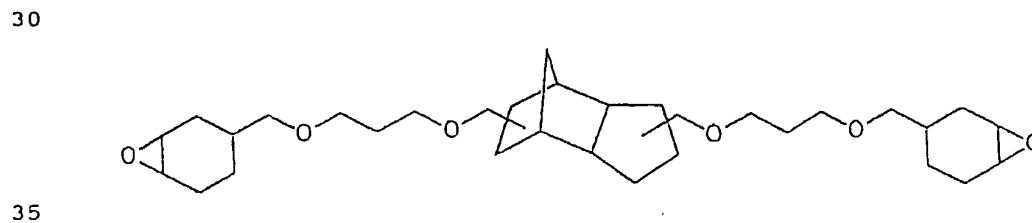
- vii) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-tris(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]}propyliden



- viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan



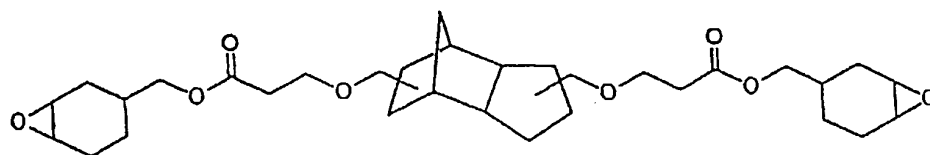
- ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan



30

- x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

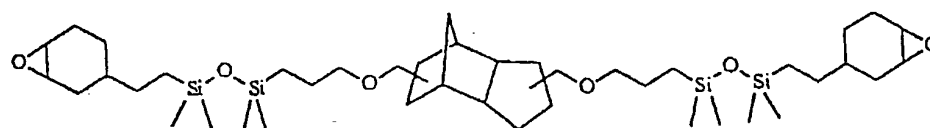
5



10

- xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

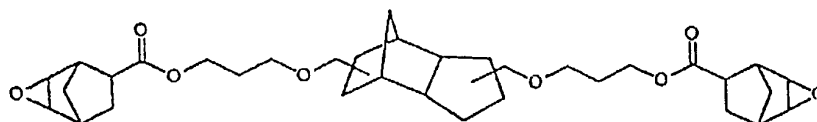
15



20

- xii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

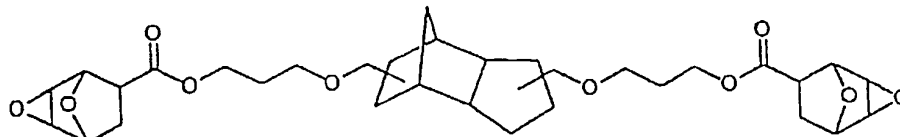
25



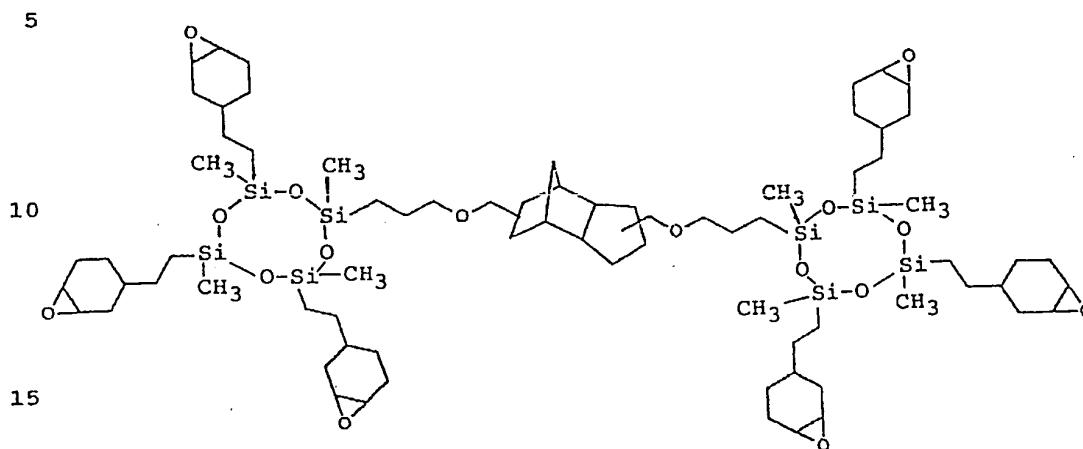
30

- xiii) Bis{methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl}tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

35



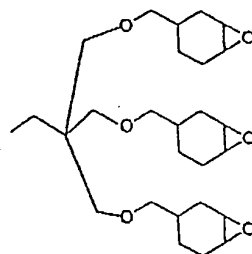
- xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan



- xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

20

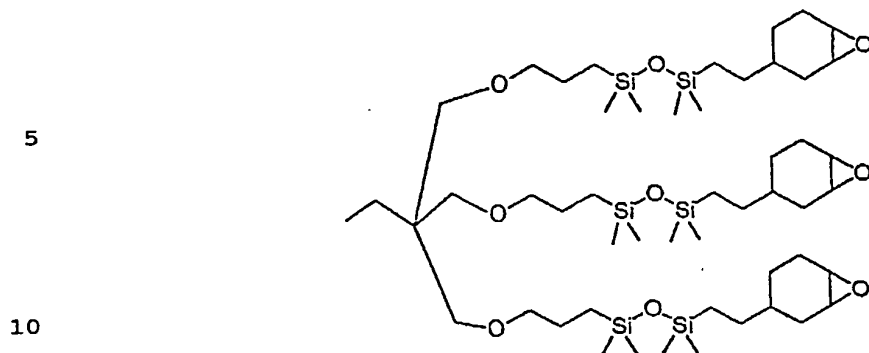
25



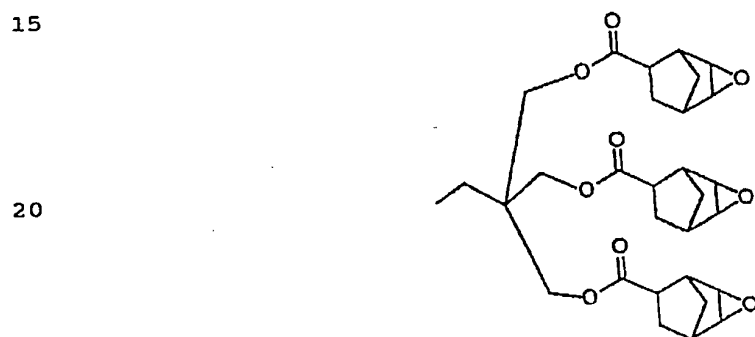
- xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

30

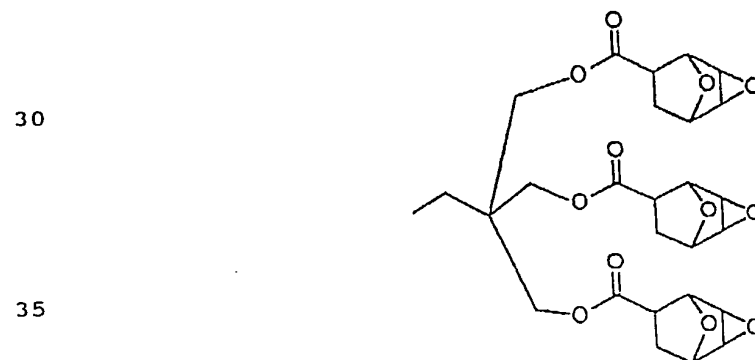
35



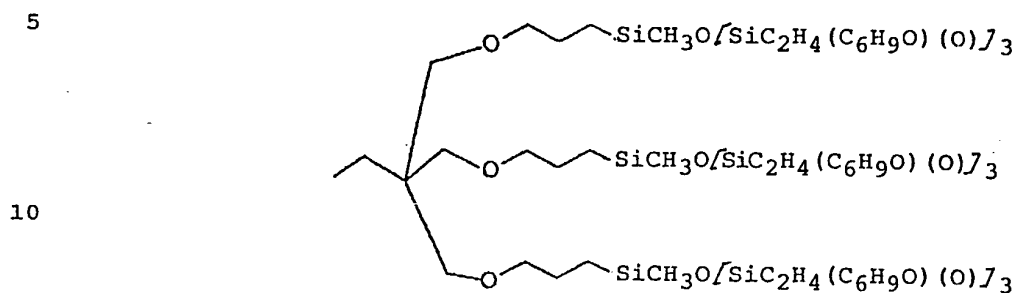
xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



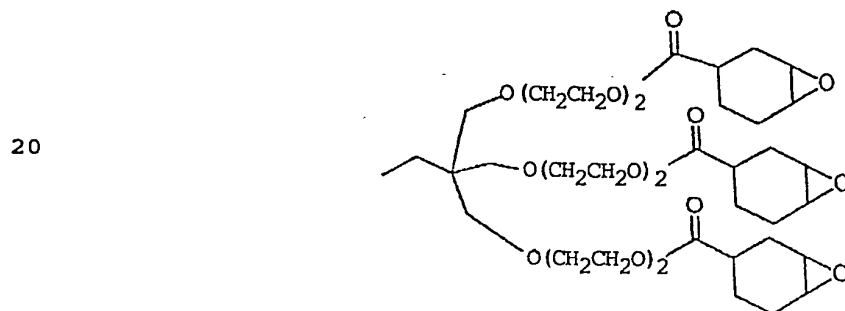
xviii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3,8-dioxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



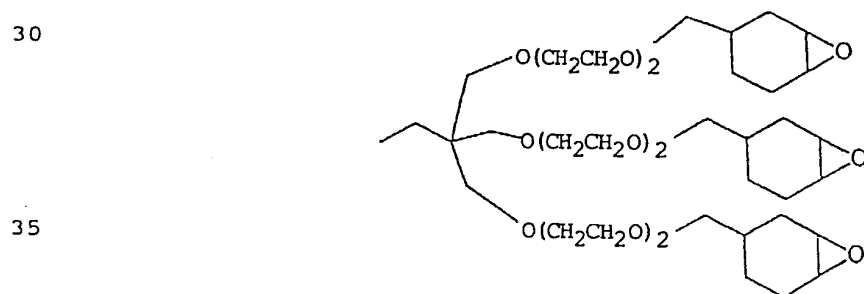
- xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan



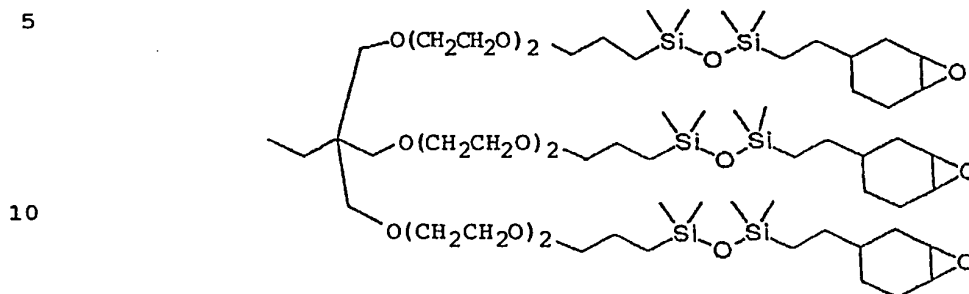
- xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan



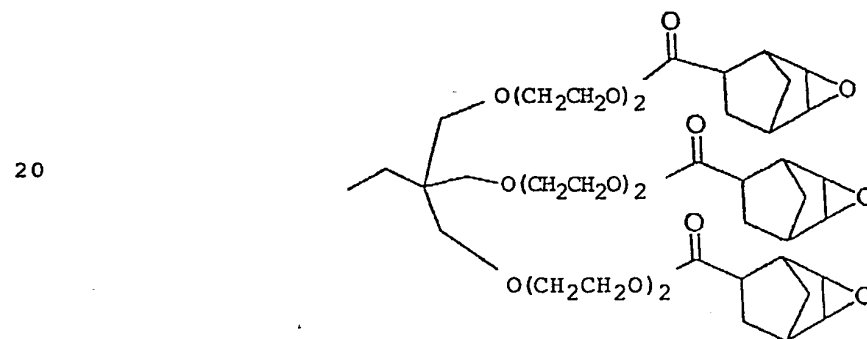
- xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



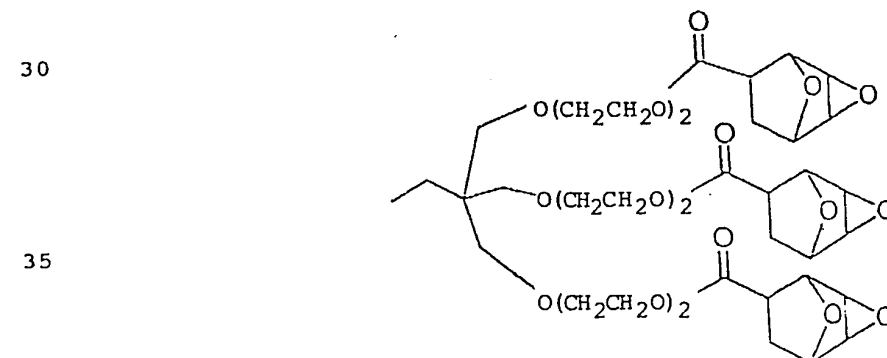
- xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-
propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-
ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan



- xxiii) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3-
oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

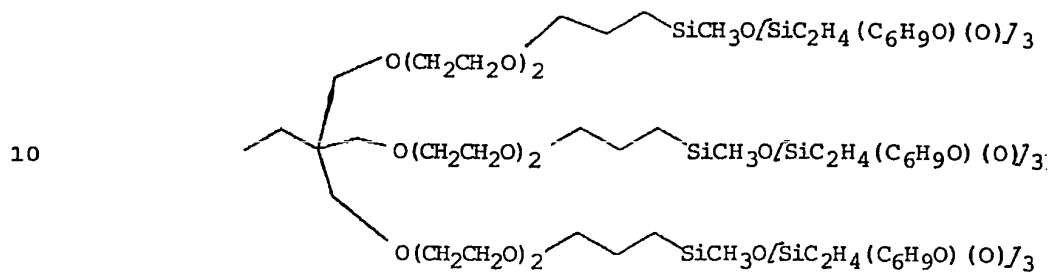


- xxiv) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,8-
dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



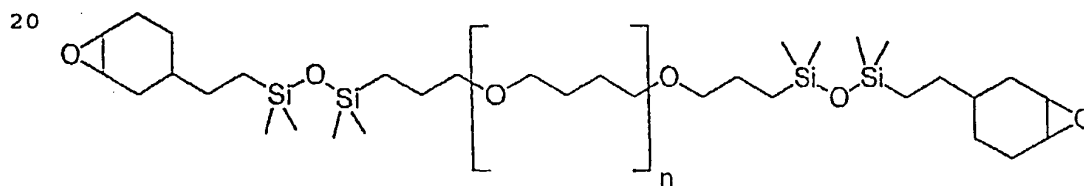
- xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-
propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy-
cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxa-
nyl]propan

5



15

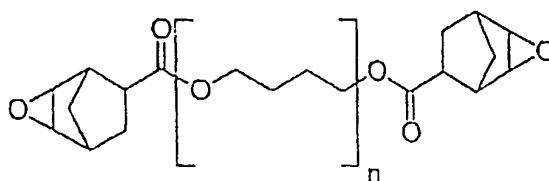
- xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]poly-tetrahydrofuran



25

- xxvii) α,ω -Bis{3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

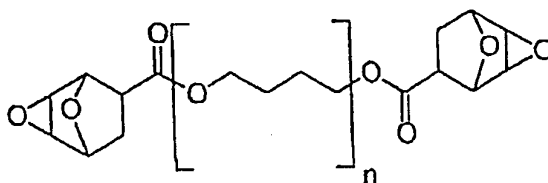
30



35

xxviii) α,ω -Bis{3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

5

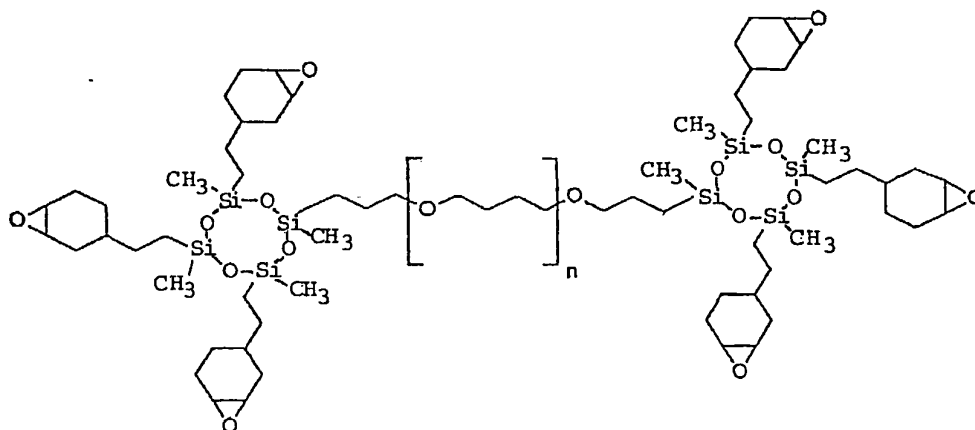


10

xxix) α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclo-tetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

15

20



25

3. Polymerisierbare Masse nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als niederviskoses Epoxid gemäß Komponente b) 3,4-Epoxy-cyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexyl-3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexancarboxylat, Dicyclopentadiendioxid, Bis(3,4-epoxycyclohexyl-methyl)adipinat, 1,3,5,7-Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan

30

35

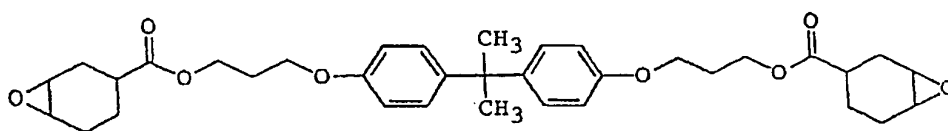
und/oder niedermolekulare Siloxane, die mit cycloaliphatischen Epoxiden funktionalisiert sind, enthält.

- 5 4. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe gemäß Komponente c) Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele oder Kieselsäuren oder deren Granulate enthält.
- 10 5. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verzögerer, Beschleuniger und/oder Initiatoren Lewis-Säuren oder Broensted-Säuren oder Verbindungen, aus denen durch Bestrahlen mit UV- oder sichtbarem
15 Licht, durch Wärme und/oder Druck solche Säuren entstehen, enthält.
- 20 6. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Diole, Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Inhibitoren und/oder Pigmente enthält.
- 25 7. Polymerisierbare Masse nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 6, bestehend aus
A einer Katalysatorpaste, enthaltend die Epoxide der Komponenten (a) und (b), einen Teil oder dem gesamten Füllstoff der Komponente (c), gegebenenfalls Verzögerer oder Beschleuniger gemäß Komponente (d) und gegebenenfalls Hilfsstoffe der Komponente (e),
30 sowie räumlich getrennt hiervon
B einer Katalysatorpaste, enthaltend einen Initiator gemäß Komponente (d), gegebenenfalls einen Teil des Füllstoffs der Komponente (c) und gegebenenfalls Hilfsstoffe gemäß Komponente (e).
- 35

8. Epoxide, nämlich

- i) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxycyclohexylcarbonsäureester]propyliden

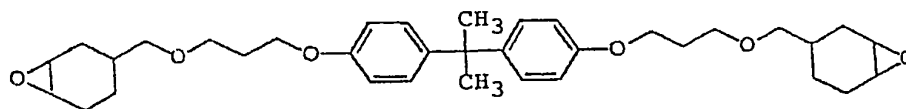
5



10

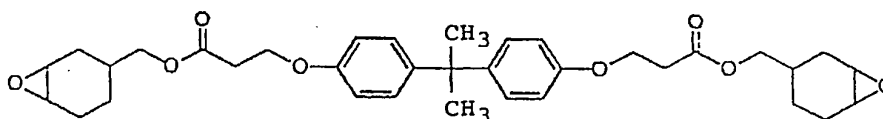
- ii) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

15



- iii) 2,2-Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl(4,1-phenylenoxy-3,1-propylcarbonsäureester)]propyliden

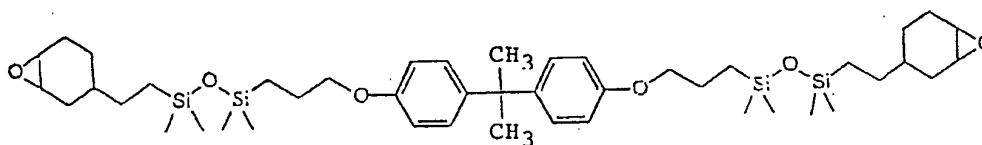
20



25

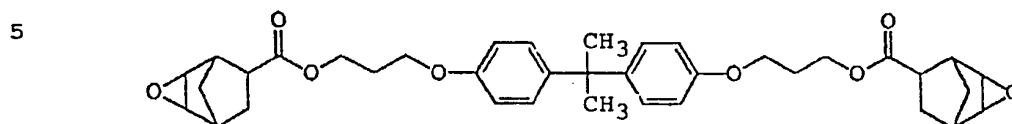
- iv) 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propyliden

30

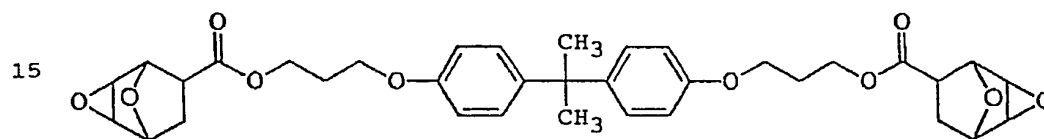


35

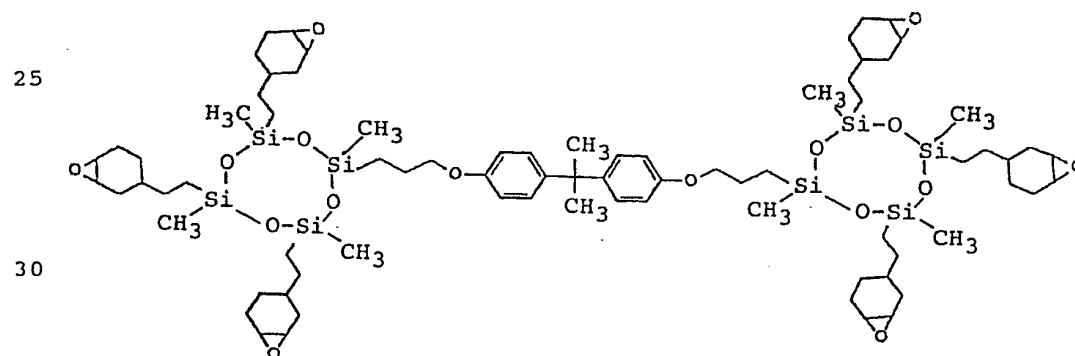
- v) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3-oxa-
tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propyliden



- 10 vi) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-3,8-
dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}-
propyliden



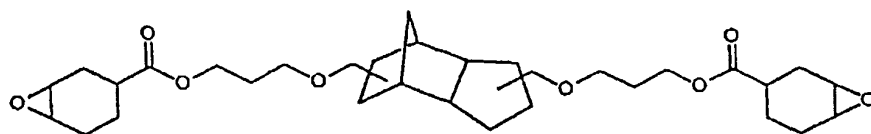
- 20 vii) 2,2-Bis{4,1-phenylenoxy-3,1-propandiyl-[3,5,7-
tris(ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-
tetramethylcyclotetrasiloxanyl]}propyliden



- 35 viii) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,4-epoxy-
cyclohexylcarbonsäureester]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan

40

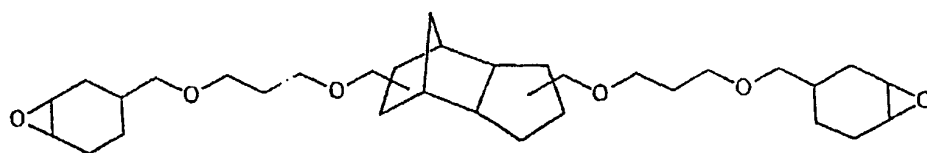
5



10

- ix) Bis[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan

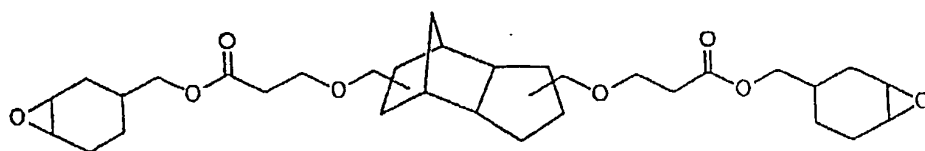
15



20

- x) Bis[3,4-epoxycyclohexylmethandiyl-propancarbonsäure-1-oxy-methandiyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan

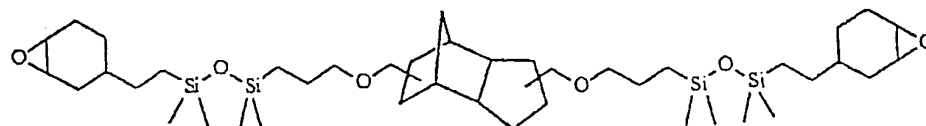
25



30

- xi) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan

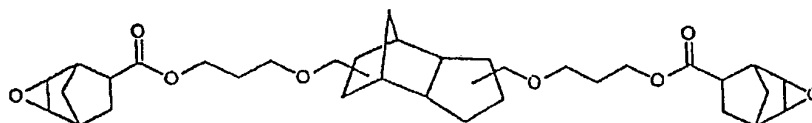
35



41

- xii) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3-oxatri-
cyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl)tricyclo-
[5.2.1.0^{2,6}]decan

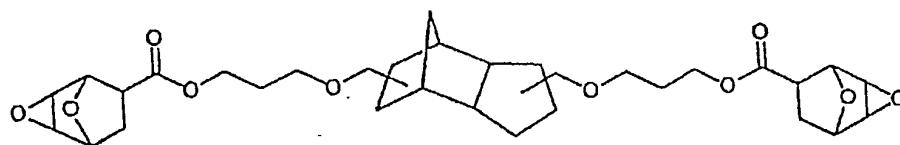
5



10

- xiii) Bis(methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,8-dioxa-
tricyclo[3.2.1.0^{2,6}]octyl-6-carboxyl)tricyclo-
[5.2.1.0^{2,6}]decan

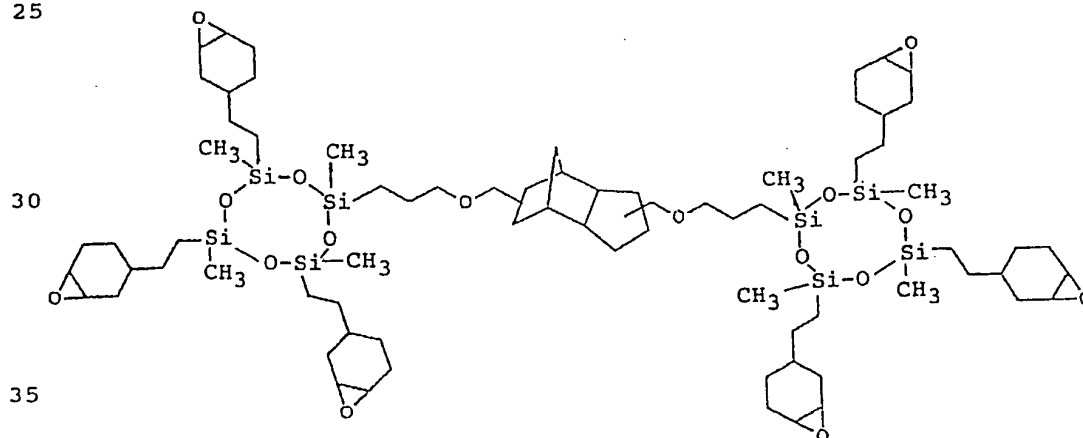
15



20

- xiv) Bis(methandiyl-oxy-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-
ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetra-
methylcyclotetrasiloxanyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-
decan

25



30

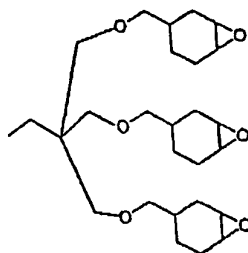
35

42

- xv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

5

10

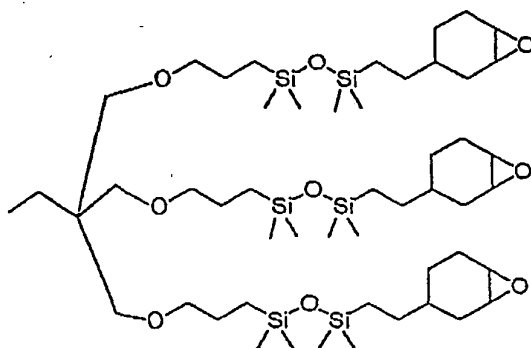


- xvi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-1,3-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxandiyl-1,2-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

15

20

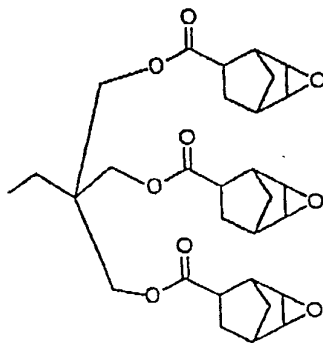
25



- xvii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3-oxatricyclo-[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

30

35

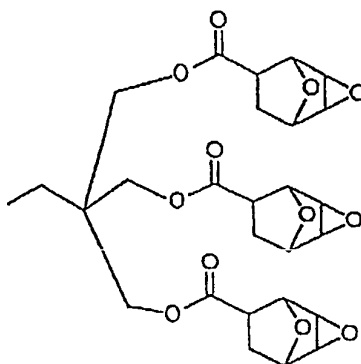


43

xviii) 1,1,1-Tris{methandiyl-3,8-dioxatricyclo-
[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan

5

10

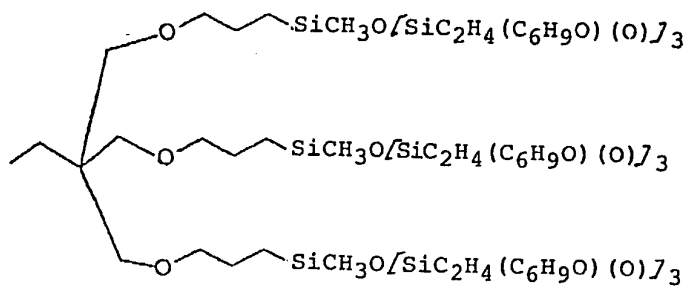


15

xix) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-3,1-propandiyl-3,5,7-
tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-
tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

20

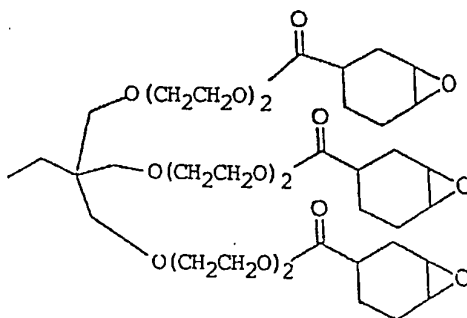
25



xx) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,4-
epoxycyclohexylcarbonsäureester]propan

30

35

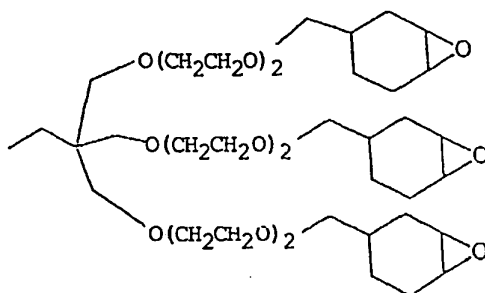


44

xxi) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-
oxy)-methandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

5

10

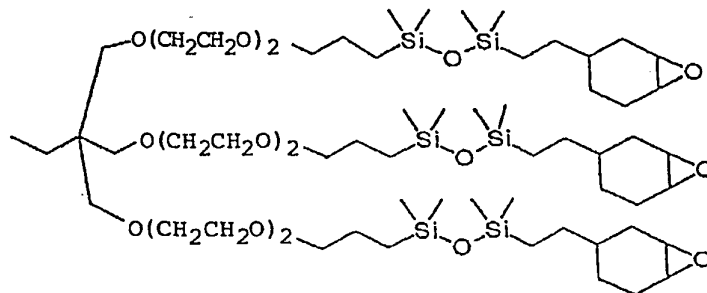


xxii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-
oxy)-propandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-1,2-
ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl]propan

15

20

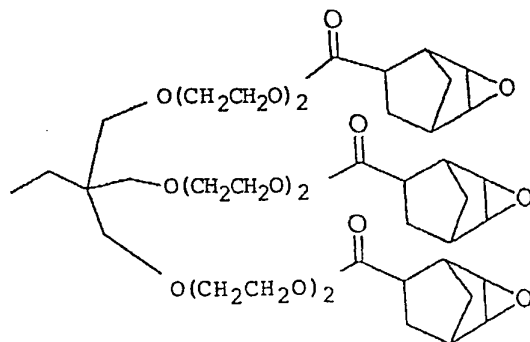
25



xxiii) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-
oxy)-3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy]propan

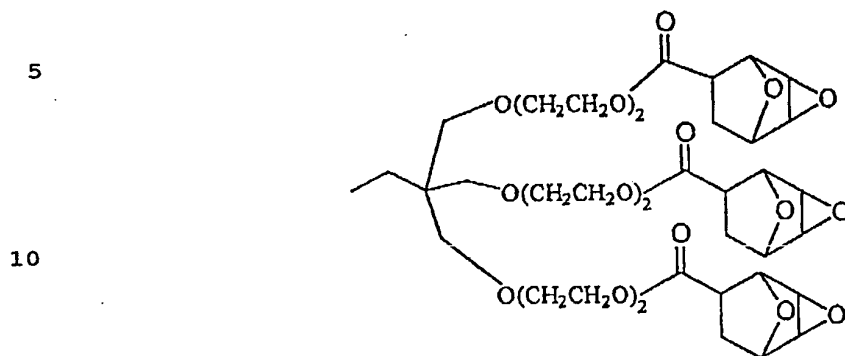
30

35

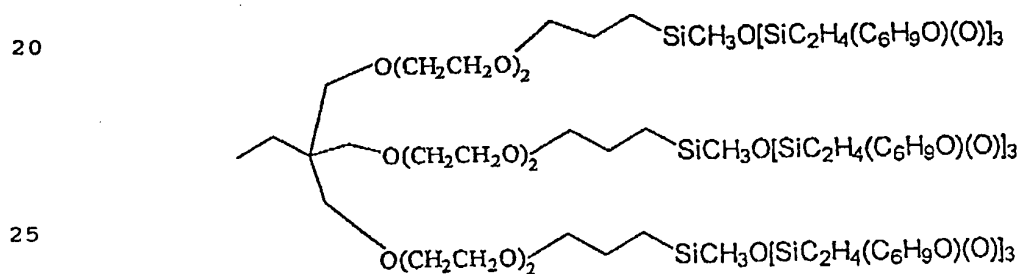


ERSATZBLATT (REGEL 26)

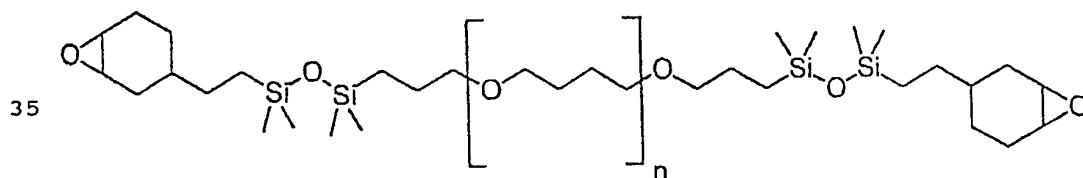
- xxiv) 1,1,1-Tris{methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}propan



- xxv) 1,1,1-Tris[methandiyl-oxy-bis(ethandiyl-oxy)-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl]propan

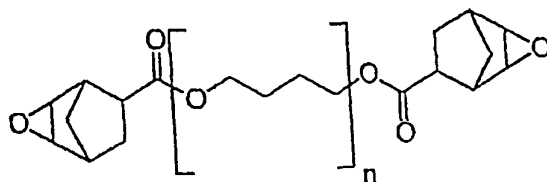


- xxvi) α,ω -Bis[3,4-epoxycyclohexylethandiyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl-3,1-propandiyl]poly-tetrahydrofuran



xxvii) α,ω -Bis{3-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

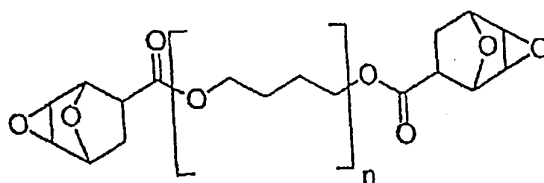
5



10

xxviii) α,ω -Bis{3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octyl-6-carboxy}polytetrahydrofuran

15

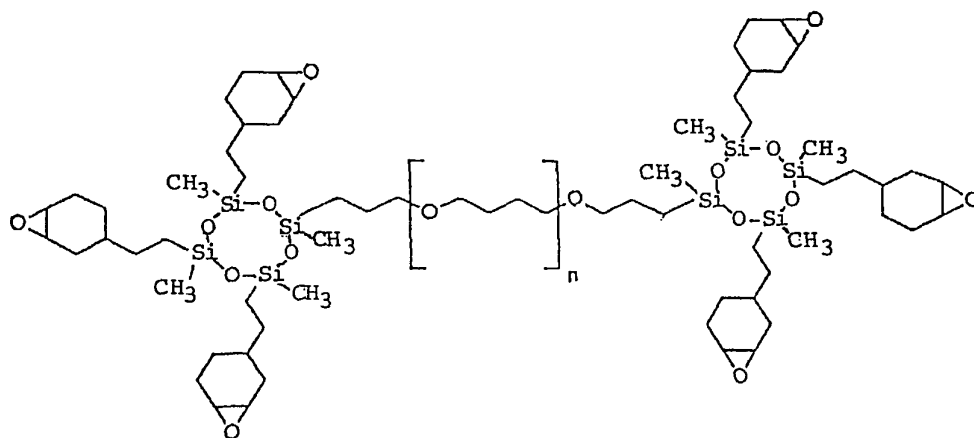


20

xxix) α,ω -Bis-(3-propandiyl-3,5,7-tris(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxanyl)polytetrahydrofuran

25

30



35

9. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 als Beschichtungsmittel.
- 5
10. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 zum Verkleben von Substraten.
- 10
11. Verwendung der polymerisierbaren Massen nach mindestens einem der Patentansprüche 1 bis 7 oder der cycloaliphatischen Epoxide nach Patentanspruch 8 als Dentalmassen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/06504

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC ⁶ C 08 G 59/02, C 08 G 59/22, C 08 G 59/24, C 08 G 59/26, C 08 G 59/32, C 08 G 59/38, A 61 K 6/087, C 09 J 163/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|---|---|--|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC ⁶ C 08 G, A 61 K, C 09 J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 0394192 A2 (CIBA-GEIGY AG) 24. October 1990 (24.10.90), Claims, example 1. | 1, 3, 4, 9 |
| A | EP 0532896 A2 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 24. March 1993 (24.03.93), claims. -- | 1, 4, 9 |
| A | WO 95/30402 A1 (ORALEG AB) 16. November 1995 (16.11.95), (cited in the description). | 1, 3, 4, 11 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 06 March 1998 (06.03.98) | | 03 April 1998 (03.04.98) |
| Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No. | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06504

| | | |
|---|--|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | |
| C 08 G 59/02, C 08 G 59/22, C 08 G 59/24, C 08 G 59/26, C 08 G 59/32, C 08 G 59/38, A 61 K 6/087, C 09 J 163/00 | | |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK ⁶ | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) | | |
| C 08 G, A 61 K, C 09 J | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP 0394192 A2 (CIBA-GEIGY AG) 24. Oktober 1990 (24.10.90), Ansprüche, Beispiel 1. -- | 1, 3, 4, 9 |
| A | EP 0532896 A2 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 24. März 1993 (24.03.93), Ansprüche. -- | 1, 4, 9 |
| A | WO 95/30402 A1 (ORALEG AB) 16. November 1995 (16.11.95), Ansprüche (in der Beschreibung ge- nannt). ---- | 1, 3, 4, 11 |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 06 März 1998 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 03. 04. 1998 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter WEIGERSTORFER e.h. |

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

PCT/EP 97/06504 SAE 180584

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche | | Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication | Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets | Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication |
|--|---------|--|--|--|
| EP A2 | 394192 | 24-10-90 | AT E 138670 | 15-06-96 |
| | | | DE C0 59010345 | 04-07-96 |
| | | | EP A3 394192 | 18-03-92 |
| | | | EP B1 394192 | 29-05-96 |
| | | | ES T3 2087900 | 01-08-96 |
| | | | FI A0 901846 | 11-04-90 |
| | | | FI B 96694 | 30-04-96 |
| | | | FI C 96694 | 12-08-96 |
| | | | JP A2 2296820 | 07-12-90 |
| | | | US A 5106947 | 21-04-92 |
| EP A2 | 532896 | 24-03-93 | DE C0 69218327 | 24-04-97 |
| | | | EP A3 532896 | 07-04-93 |
| | | | EP B1 532896 | 19-03-97 |
| | | | JP A2 5230335 | 07-09-93 |
| | | | US A 5512613 | 30-04-96 |
| | | | US A 5560934 | 01-10-96 |
| WD A1 | 9530402 | 16-11-95 | AU A1 24591/95 | 29-11-95 |
| | | | EP A1 788344 | 13-08-97 |
| | | | SE A0 9401558 | 05-05-94 |
| | | | SE A 9401558 | 06-11-95 |
| | | | SE C2 502812 | 22-01-96 |